

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204171

(43) 公開日 平成10年(1998) 8 月 4 日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C O 8 G 65/10

C O 8 G 65/10

65/28

65/28

65/30

65/30

65/32

65/32

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-9450

(22) 出願日 平成9年(1997) 1 月22日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 田村 智

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 鈴木 一雄

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 山崎 聡

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエーテルポリオールおよびその製造法

(57) 【要約】

【課題】エチレンオキシド付加重合時の反応時間の短縮により生産性に優れており、かつ得られたポリエーテルポリオールの遠心分離法での沈殿物がなく、末端1級水酸基化率の向上したポリオキシアルキレンポリオールの提供。

【解決手段】活性水素化合物または活性水素化合物へのプロピレンオキシド付加ポリオールにエチレンオキサイドを付加重合する際に、不純物としてのルビジウム含有量が10ppmから4000ppm、炭酸セシウム含有量が0.1重量%から3重量%である水酸化セシウムを用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性水素化合物または活性水素化合物へのプロピレンオキシド付加ポリオールにエチレンオキシドを付加重合する際、不純物としてのルビジウム含有量が10ppmから4000ppm、炭酸セシウム含有量が0.1から3重量%である水酸化セシウム触媒を用いることを特徴とするポリエーテルポリオールの製造法。

【請求項2】 請求項1記載の活性水素化合物へのプロピレンオキシド付加ポリオールが、水酸化カリウム触媒または不純物としてのルビジウム含有量が10ppmから4000ppm、炭酸セシウム含有量が0.1重量%から3重量%である水酸化セシウム触媒を用いて製造されたものであることを特徴とする請求項1記載のポリエーテルポリオールの製造法。

【請求項3】 請求項1記載の製造法で得られ、かつ遠心分離法による沈殿物が2.5重量%未満であることを特徴とするポリエーテルポリオール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエーテルポリオールおよびその製造法に関する。詳しくは本発明は活性水素化合物または活性水素化合物へのプロピレンオキシド付加ポリオールへのエチレンオキシド付加重合時に所定の純度の水酸化セシウム触媒を用いるポリエーテルポリオールの製造法およびこの製造法で得られたポリエーテルポリオールに関する。ポリエーテルポリオールは軟質および硬質ポリウレタンフォームやエラストマー、塗料、シーリング材、床材、接着剤等のポリウレタン樹脂の原料として用いられる他、界面活性剤の原料として広く用いられる。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエーテルポリオールは、通常、アルカリ金属水酸化物触媒の存在下、活性水素化合物にアルキレンオキシドを付加して得られる。一般には、アルカリ金属水酸化物触媒として水酸化カリウムを用い、重合開始剤の活性水素化合物を仕込んだ反応機にプロピレンオキシドやエチレンオキシドに代表されるアルキレンオキシドを連続的に装入しながら、反応温度80～150℃、反応圧力0.5～5kg/cm<sup>2</sup>（49～490kPa）の条件で、所定の分子量が得られるまで反応させ、粗ポリエーテルポリオールを得る。次いで、粗ポリエーテルポリオール中のカリウムアルコラートを鉱酸、有機酸等の酸の水溶液で中和後、脱水、乾燥し、析出したカリウム塩等の濾過、あるいは、粗ポリエーテルポリオールの水洗、乾燥による後処理精製工程を経て製造されている。

【0003】ポリエーテルポリオールの用途に応じて、プロピレンオキシド以外にエチレンオキシドの付加重合によりブロック型、ランダム型、バランス型等の種々の

ポリエーテルポリオールが使用されている。特に、軟質高弾性フォーム用途ではエチレンオキシドによるポリエーテルポリオールの末端キャップにより1級水酸基化率が高く反応性に優れたポリエーテルポリオールが求められている。しかしながら、通常の水酸化カリウム触媒では1級水酸基化率の向上に限界がある。

【0004】一方、エチレンオキシド付加反応は一般にプロピレンオキシド付加反応より高速であることが知られている。しかしながら、エチレンオキシド付加反応量が多くなるにつれ反応時間が遅延するため、経済性の面からも高速で反応する触媒が望ましい。

【0005】水酸化セシウム触媒を用いたエチレンオキシド付加重合により分子量分布が狭く総不飽和度の低い非イオン性界面活性剤が得られることはEP268922公報に記載されている。また、通常の水酸化カリウム触媒でのエチレンオキシド付加重合時の副反応が抑制される特徴があることが記載されている。本発明者らの検討した範囲ではこのような水酸化カリウム触媒によるエチレンオキシド付加時の副反応は見いだせなかった。該公報の実施例では、特殊なアミン化合物を開始剤にして当業者の常識よりもはるかに高温で付加重合しているためであると考えられる。

【0006】一方、水酸化セシウム触媒は高価であり、特定量の不純物を含む廉価触媒による製造方法が検討されている。プロピレンオキシド付加重合時のモノオール生成抑制について特開平8-134202、同8-157590公報に記載されている。これらの公報では活性水素化合物のプロピレンオキシド単独またはアルキレンオキシド含有プロピレンオキシドを付加重合した時のモノオール低減が可能な触媒純度を開示している。しかしながら、エチレンオキシド付加重合時の水酸化セシウム触媒の効果については明記されていない。

【0007】従って、工業的に使用する場合の経済性、また、エチレンオキシド付加反応時の生産性、および、得られたポリエーテルポリオール末端の1級水酸基化率などの品質面で優れた重合触媒が望まれている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、活性水素化合物または活性水素化合物へのプロピレンオキシド付加ポリオールにエチレンオキシドを付加重合する際、生産性および経済性に優れ、また、ポリエチレングリコール等の副生物による品質低下がないポリエーテルポリオールならびにその製造法を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、活性水素化合物または活性水素化合物へのプロピレンオキシド付加ポリオールにエチレンオキシドを付加重合する際、不純物としてのルビジウム含有量が10ppmから4000ppm、炭酸セシウム含有量が0.1重量%から3重量%で

ある水酸化セシウム触媒を用いることにより上記課題を達成できることを見出した。

【0010】ルビジウムならびに炭酸セシウム含有量が上記範囲内である水酸化セシウム触媒を用いることにより、エチレンオキシド付加重合時の生産性が向上すること、また、得られたポリエーテルポリオール中にエチレンオキシドが単独重合したポリエチレングリコール成分による遠心分離法での沈殿成分生成が認められないこと、また、ポリエーテルポリオール中の末端1級水酸化率が增加することを本発明者らは見出した。

【0011】即ち本発明の要旨は、活性水素化合物または活性水素化合物へのプロピレンオキシド付加ポリオールにエチレンオキシドを付加重合する際、不純物としてのルビジウム含有量が10ppmから4000ppm、炭酸セシウム含有量が0.1重量%から3重量%である水酸化セシウム触媒を用いることを特徴とするポリエーテルポリオールの製造法であり、更には、この製造法で得られかつ遠心分離法による沈殿物が2.5重量%未満であるポリエーテルポリオールである。

【0012】

【発明の実施の形態】活性水素化合物または活性水素化合物へのプロピレンオキシド付加重合によって得られるポリエーテルポリオールへのエチレンオキシド付加重合時の触媒として、不純物としてのルビジウム含有量が10ppmから4000ppm、炭酸セシウム含有量が0.1重量%から3重量%の水酸化セシウムが使用できる。水酸化セシウム中のルビジウム含有量が10ppm未満のものは精製が必要なため触媒が高価であり、また、エチレンオキシド付加重合時間が長い欠点を有する。また、ルビジウム含有量が4000ppmを越えるばあいにも、エチレンオキシド付加重合時間が長くなり好ましくない。さらに、水酸化セシウム触媒中の炭酸セシウム含有量が3重量%を越える場合には、エチレンオキシドの単独重合によりポリエチレングリコールが生成するためポリエーテルポリオールとの相分離により白濁する。この場合には、ポリエーテルポリオールの粘度が高くなり、作業性が悪化するとともに、軟質高弾性フォーム用途等ではポリエーテルポリオールの末端1級水酸化率の低下や発泡剤としての水との相溶性向上により成形性が悪化する。特に、フリー発泡時のセトリング現象が顕著になり、成形性が問題となる。

【0013】活性水素化合物とは、少なくとも1個の活性水素を有するものであり、例えばメタノール、ブタノール、アリルアルコール等の1価アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等の2価アルコール類、グリセリン、アルコールアミン類、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類、ソルビトール、蔗糖、メチルグルコシド等の糖類、エチレンジアミン等の脂肪酸アミン類、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジ

アミン等の芳香族アミン類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルコールアミン類、ノニルフェノール、ビスフェノールA、ノボラック等のフェノール類、水等が挙げられる。

【0014】活性水素化合物へのプロピレンオキシド付加ポリオールとは、上記活性水素化合物に水酸化カリウムまたは水酸化セシウム触媒の存在下プロピレンオキシドを付加重合して得られたポリオールである。分子量は特に限定されないが、水酸基当たりのプロピレンオキシド付加モル数が0.1モル〜80モルのものが好ましく使用できる。この時のプロピレンオキシド付加条件は従来公知の条件を用いることができる。また、これらの条件で製造された粗ポリエーテルポリオールは鉍酸、有機酸等の酸の水溶液で中和後、脱水、乾燥し、析出した塩等の汚過、あるいは、粗ポリエーテルポリオールの水洗、乾燥、あるいは、吸着剤除去法、イオン交換法、炭酸ガスでの中和処理法等の従来公知の方法により後処理精製工程を経たものが使用できる。こうして得られたポリエーテルポリオールに不純物としてのルビジウム含有量が10ppmから4000ppm、炭酸セシウム含有量が0.1重量%から3重量%以下の水酸化セシウムを添加し、エチレンオキシド付加重合を行う。

【0015】活性水素化合物または活性水素化合物へのプロピレンオキシド付加ポリオールへの本発明の範囲の不純物を含有した水酸化セシウム触媒の添加量は、特に、限定されないが、活性水素化合物1モルに対して0.001モル〜1.0モルの範囲で使用される。

【0016】活性水素化合物または活性水素化合物へのプロピレンオキシドを付加した粗ポリエーテルポリオールの後処理精製品に本発明の範囲の不純物を含有した水酸化セシウム触媒を添加する方法としては、水溶液での添加、固形物のままの添加、あるいは水和塩の形態での添加等特に限定されない。また、エチレンオキシド付加重合時のポリエチレングリコール生成を抑制するため、特に、水酸化セシウム水溶液の形態で使用した場合にはポリエーテルポリオールを脱水してからエチレンオキシド付加重合するのが好ましい。一方、活性水素化合物へのプロピレンオキシド付加重合時に不純物としてのルビジウム含有量が10ppmから4000ppm、炭酸セシウム含有量が0.1重量%から3重量%の水酸化セシウムを用いた場合には、後処理精製ならびに触媒再添加工程を経ずに、エチレンオキシド付加重合を行うことができ、余分な工程を経る必要性がない。

【0017】活性水素化合物へのエチレンオキシド付加重合量は特に限定されないが、活性水素化合物の水酸基1モルに対して0.1モル〜80モルのものが好ましく使用できる。この時のエチレンオキシド付加重合条件は従来公知の条件が用いられる。例えば、反応温度50〜180℃、反応最大圧力8kgf/cm<sup>2</sup> (885kPa)の条件が挙げられる。

【0018】活性水素化合物ヘプロピレンオキシドを付加重合して得られるポリエーテルポリオールへのエチレンオキシド付加重合量は特に限定されないが、プロピレンオキシド付加ポリエーテルポリオールに対して0.5重量%~80重量%、好ましくは3重量%~50重量%、更に好ましくは5重量%~30重量%である。この時のエチレンオキシド付加重合条件は従来公知の条件が用いられる。例えば、反応温度50~180℃、反応最大圧力8kgf/cm<sup>2</sup> (885kPa)の条件が挙げられる。

【0019】これらの条件で製造された粗ポリエーテルポリオールは、鉱酸、有機酸等の酸の水溶液中で中和後、脱水、乾燥し、析出した塩等の濾過、あるいは、粗ポリエーテルポリオールの水洗、乾燥、あるいは、吸着剤除去法、イオン交換法、炭酸ガスでの中和処理法等の従来公知の方法により後処理精製工程を経たものが使用できる。

【0020】水酸化セシウム触媒中のルビジウム含有量の分析は、イオンクロマトグラフ法、原子吸光分析、IPC法等の従来公知の方法でなされる。また、炭酸セシウム含有量の分析は、電位差滴定法等の方法でなされる。

#### 【0021】

【実施例】以下に本発明の実施例を示し、本発明の態様を明らかにする。水酸化セシウムとして高純度グレード(ルビジウム含有量3ppm、炭酸セシウム含有量1.1重量%)を使用し、これに純度99.99重量%の水酸化ルビジウムならびに炭酸セシウムを添加してエチレンオキシド付加重合時の触媒を調製した。

#### 【0022】ポリエーテルポリオールA

グリセリン1モルに対して0.3モルの水酸化カリウム(50%水溶液)を加え、105℃で3時間減圧脱水した。この触媒液を温度計、圧力計ならびに攪拌機が装着してあるオートクレーブに仕込み、窒素置換後、最大圧力4kg/cm<sup>2</sup> (490kPa)、反応温度105℃でプロピレンオキサイドを装入し重合反応を行った。得られた粗ポリエーテルポリオールに水、リン酸を加え中和後、吸着剤ケイ酸マグネシウムの存在下脱水乾燥を行い、水酸基価33mg KOH/gのポリエーテルポリオール(ポリエーテルポリオールA)が得られた。

#### 【0023】粗ポリエーテルポリオールB

グリセリン1モルに対して0.3モルの水酸化セシウム(50%水溶液、ルビジウム含有量2100ppm、炭酸セシウム含有量1.5重量%調製品)を加え、105℃で3時間減圧脱水した。この触媒液を温度計、圧力計ならびに攪拌機が装着してあるオートクレーブに仕込み、窒素置換後、最大圧力4kg/cm<sup>2</sup> (490kPa)、反応温度100℃でプロピレンオキサイドを装入し重合反応を行い、粗ポリエーテルポリオールBが得られた(水酸基価28mg KOH/g)。

【0024】表1記載の開始剤に所定量のルビジウムならびに炭酸セシウムを含有する触媒を調製して得た水酸化セシウムを用いてエチレンオキシド付加重合を行った。ポリエーテルポリオール単位重量当たり、20wt%量のエチレンオキシドをその分子末端に反応させた。残りの重量は重合開始剤としての活性水素化合物ならびにプロピレンオキシドの占める割合である。

【0025】エチレンオキシド付加反応後の粗ポリエーテルポリオールは、水およびアルカリ金属分に対して1.05モルの燐酸を加えて90℃で2時間中和反応を行った。吸着剤AD-700NS(富田製薬(株)製)を3000ppm加え、経時的に真空度を上げながら最終的に105℃、10mmHg abs.で減圧乾燥した(水分含有量0.05重量%以下)。生成したアルカリ金属燐酸塩結晶と吸着剤を濾過により除去した。この精製後のポリエーテルポリオール180gをローターRPR12-2-681が装着された日立自動冷却遠心機20PR-52を用いて、常温、1万2千rpmで2時間遠心沈降させた。上ずみのポリエーテルポリオールを分離した後の沈殿物重量を重量%で求めた。また、<sup>1</sup>H-NMR(JEOL FT-90型)を用いてポリエーテルポリオールの末端水酸基化率を算出した。

#### 【0026】実施例1

表1記載のように不純物含有量を調製して得た水酸化セシウム50%水溶液をグリセリン1モルに対して0.3モル相当量にポリエーテルポリオールA添加した後、減圧脱水した。この触媒液を温度計、圧力計、ならびに攪拌機が装着してあるオートクレーブに仕込み、窒素置換後、最大圧力4kgf/cm<sup>2</sup> (493kPa)、反応温度100℃でエチレンオキシドを装入し、内圧の低下速度が30分で0.05kgf/cm<sup>2</sup>以下になるまで熟成反応を行った。この時のエチレンオキシド装入と熟成反応時間との和を反応時間として表1に示した。また、上記精製条件にて得られたポリエーテルポリオールの遠心分離法による沈殿物量(重量%)と末端1級水酸基化率(モル%)を表1に示した。

#### 【0027】実施例2

粗ポリエーテルポリオールBを温度計、圧力計、ならびに攪拌機が装着してあるオートクレーブに仕込み、窒素置換後、最大圧力4kgf/cm<sup>2</sup> (493kPa)、反応温度100℃でエチレンオキシドを装入し、内圧の低下速度が30分で0.05kgf/cm<sup>2</sup>以下になるまで熟成反応を行った。この時のエチレンオキシド装入と熟成反応時間との和を反応時間として表1に示した。また、上記精製条件にて得られたポリエーテルポリオールの遠心分離法による沈殿物量(重量%)と末端1級水酸基化率(モル%)を表1に示した。

#### 【0028】比較例1

高純度グレード水酸化セシウム50%水溶液をグリセリン1モルに対して0.3モル相当量ポリエーテルポリオ

ールAに添加した後、減圧脱水した。この触媒液を温度計、圧力計、ならびに攪拌機が装着してあるオートクレーブに仕込み、窒素置換後、最大圧力 $4\text{ kgf/cm}^2$  ( $493\text{ kPa}$ )、反応温度 $100^\circ\text{C}$ でエチレンオキシドを装入し、内圧の低下速度が $30$ 分で $0.05\text{ kgf/cm}^2$ 以下になるまで熟成反応を行った。この時のエチレンオキシド装入と熟成反応時間との和を反応時間として表1に示した。また、上記精製条件にて得られたポリエーテルポリオールの変心分離法による沈殿物量(重量%)と末端1級水酸基化率(モル%)を表1に示した。

#### 【0029】比較例2, 3

表1記載の不純物含有量に調製して得た水酸化セシウム50%水溶液をグリセリン1モルに対して0.3モル相当量ポリエーテルポリオールAに添加した後、減圧脱水した。この触媒液を温度計、圧力計、ならびに攪拌機が装着してあるオートクレーブに仕込み、窒素置換後、最大圧力 $4\text{ kgf/cm}^2$  ( $493\text{ kPa}$ )、反応温度 $100^\circ\text{C}$ でエチレンオキシドを装入し、内圧の低下速度が $30$ 分で $0.05\text{ kgf/cm}^2$ 以下になるまで熟成反応を行った。この時のエチレンオキシド装入と熟成反応時間との和を反応時間として表1に示した。また、上記精製条件にて得られたポリエーテルポリオールの変心分離法による沈殿物量(重量%)と末端1級水酸基化率(モル%)を表1に示した。

#### 【0030】参考例1

水酸化カリウム50%水溶液をグリセリン1モルに対して0.3モル相当量ポリエーテルポリオールAに添加した後、減圧脱水した。この触媒液を温度計、圧力計、ならびに攪拌機が装着してあるオートクレーブに仕込み、窒素置換後、最大圧力 $4\text{ kgf/cm}^2$  ( $493\text{ kPa}$ )、反応温度 $100^\circ\text{C}$ でエチレンオキシドを装入し、内圧の低下速度が $30$ 分で $0.05\text{ kgf/cm}^2$ 以下になるまで熟成反応を行った。この時のエチレンオキシド装入と熟成反応時間との和を反応時間として表1に示した。また、上記精製条件にて得られたポリエーテルポリオールの変心分離法による沈殿物量(重量%)と末端

1級水酸基化率(モル%)を表1に示した。

【0031】実施例、比較例、参考例を表1にまとめて表記した。CsOH、KOHはそれぞれ水酸化セシウム、水酸化カリウムを示す。重合開始剤A、BはそれぞれポリエーテルポリオールA、粗ポリエーテルポリオールBを示す。EOはエチレンオキシドの略であり、Rbはルビジウム、Csはセシウムを示す。

【0032】実施例、比較例、参考例で得られたポリエーテルポリオールを用いて、これらをマトリックスポリオールとし、ポリアクリロニトリル微粒子の分散したポリマーポリオールを製造した。温度計、攪拌装置、送液装置付きのオートクレーブに、ポリエーテルポリオールを滴液状体に仕込み、攪拌しながら $120^\circ\text{C}$ まで昇温した。ポリオール75、アクリロニトリル25、アゾビスイソブチロニトリル0.35の比率(重量比)で混合した液を連続的にオートクレーブに装入し、排出口に連結した薄膜蒸発機により連続的にポリマーポリオールを得た。この時、反応圧力は $3.5\text{ kgf/cm}^2$  ( $445\text{ kPa}$ )、滞留時間は $30$ 分であった。蒸発条件は温度 $125^\circ\text{C}$ 、真空度 $10\text{ mmHg abs.}$ 以下に調整した。得られたポリマーポリオール中のポリマー濃度は20重量%であった。

【0033】実施例、比較例、参考例で得られたポリエーテルポリオール210g、このポリオールから製造されたポリマーポリオール90g、アミン触媒1.4g、シリコーン整泡剤2g、水9gを攪拌混合してレジンを作った。この混合液とNCO基と活性水素の当量比が1.10になるポリイソシアネート(MC-79;三井東圧化学(株)社製)をそれぞれ $23^\circ\text{C}$ に調整し、急速に攪拌混合して素早くブローボックスに投入しフリー発泡させた。発泡するフォームの極大高さ(h0)と発泡開始7分後のフォーム高さ(h)とからセトリング値( $[(h0-h)/h0] \times 100$ )を算出した。結果を表1に示した。

#### 【0034】

#### 【表1】

	実施例		比較例			参考例
	1	2	1	2	3	
重合開始剤	A	B	A	A	A	A
重合触媒	CsOH	←	←	←	←	KOH
Rb含有量 (ppm)	2300	2100	3	4400	1700	—
炭酸Cs 含有量 (重量%)	1.8	1.5	1.1	1.1	3.3	—
EO反応 時間(hr)	6.8	6.5	7.3	7.8	7.6	8.7
沈殿物量 (重量%)	0.2	0	0.4	2.7	3.2	0.5
末端1級 水酸基化率 (モル%)	80	81	78	76	75	75
セトリング 値 (%)	10	9	12	19	22	12

## 【0035】

【発明の効果】以上詳述したように、不純物としてのルビジウム含有量が10ppmから4000ppm、炭酸セシウム含有量が0.1重量%から3重量%である水酸化セシウムをエチレンオキサイドの重合触媒に用いると、付加重合時間が短縮されるため生産性が向上すること、また、ポリエーテルポリオール中にポリエチレングリコール単独重合による遠心分離法での沈殿物の生成が

ないこと、および末端1級化率の向上したポリエーテルポリオールが得られることがわかった。さらに、本発明の重合触媒で製造したポリエーテルポリオールを用いて発泡させたフォームの成形性の面でも良好な結果が得られた。以上のごとく本発明の重合触媒はポリエーテルポリオールの工業的な生産に極めて有利な特性を有するだけでなく、得られたポリエーテルポリオールの品質面にも寄与している。

フロントページの続き

(72)発明者 伊豆川 作  
愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地  
三井東圧化学株式会社内